

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. März 2002 (28.03.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/24621 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 45/74,
47/21, 29/17, 31/125, 1/22, 49/647, 13/19

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/10476

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. September 2001 (11.09.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 46 434.3 20. September 2000 (20.09.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): COGNIS DEUTSCHLAND GMBH [DE/DE];
Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BOTH, Sabine
[DE/DE]; Neustädterweg 23, 40229 Düsseldorf (DE).

SCHWERIN, Albrecht [DE/DE]; Talstrasse 106A,
40217 Düsseldorf (DE). REUTER, Erich [DE/DE];
Millrather Strasse 30, 40591 Düsseldorf (DE). FIEG,
Georg [DE/DE]; Löffelbeckweg 19, 40822 Mettmann
(DE). FALKOWSKI, Jürgen [DE/DE]; Heinrich-Späth
Str. 3, 40789 Monheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.



BEST AVAILABLE COPY

WO 02/24621 A1

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING BRANCHED ALCOHOLS AND/OR HYDROCARBONS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON VERZWEIGTEN ALKOHOLEN UND/ODER KOHLENWAS-
SERSTOFFEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing branched alcohols and/or hydrocarbons, whereby carbonyl com-
pounds are condensed in the presence of acids or bases and the resulting α,β -unsaturated condensation products are then hydro-
genated.

(57) Zusammenfassung: Vorgeschlagen wird ein Verfahren zur Herstellung von verzweigten Alkoholen und/oder Kohlenwasser-
stoffen, bei dem man Carbonylverbindungen in Gegenwart von Säuren oder Basen kondensiert und die resultierenden α,β -ungesät-
tigten Kondensationsprodukte anschliessend hydriert.

Verfahren zur Herstellung von verzweigten Alkoholen und/oder Kohlenwasserstoffen

5

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der kosmetischen Ölkörper und betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung beispielsweise von Guerbetalkoholen und Dialkylcyclohexanen, welches in der Kondensation ohne Schwermetallkatalysatoren auskommt und sich bei verbesserter Selektivität durch eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit auszeichnet.

15 Stand der Technik

Guerbetalkohole stellen in 2-Position verzweigte primäre Alkohole dar, welche durch Kondensation von linearen Fettalkoholen erhalten werden. Die Produkte finden überwiegend als Ölkomponenten zur Herstellung von kosmetischen Emulsionen Verwendung. Zu ihrer Herstellung geht man in der Regel von Fettalkoholen aus, die zunächst unter dem Einfluß starker Basen und Schwermetallverbindungen, wie beispielsweise Kupfer oder Zinkoxid selbst kondensieren. Man nimmt an, dass unter den Reaktionsbedingungen der Alkohol zunächst zum Aldehyd dehydriert wird, dieser eine Aldolkondensation mit sich selbst eingeht und das Kondensationsprodukt anschließend zum Alkohol hydriert wird. Eine Übersicht hierzu findet sich beispielsweise in **Angew.Chem. 64, 212 (1952)**. In ähnlicher Weise erfolgt die Herstellung von Dialkylcyclohexanen durch zweifache Kondensation von Fettalkoholen mit Cyclohexanol in Gegenwart von Schwermetallen.

Von Nachteil ist jedoch, dass die Schwermetallkatalysatoren nach Beendigung der Reaktion wieder abgetrennt werden müssen, um gesetzliche Anforderungen zu erfüllen und sicherzustellen, dass sie nicht in der späteren Anwendung Irritationen hervorrufen. Die Abtrennung erfolgt in der Regel durch eine Wäsche mit anschließender Destillation, wobei diese mit nicht unerheblichen Produktverlusten verbunden ist. Ein weiterer Nachteil besteht in dem Umstand, dass die Reaktionszeiten sehr lang sind und die Selektivitäten zu wünschen übrig lassen.

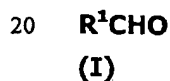
Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von verzweigten Alkoholen und/oder Kohlenwasserstoffen, bei dem man Carbonylverbindungen in Gegenwart von Säuren oder Basen kondensiert und die resultierenden α,β -ungesättigten Kondensationsprodukte anschließend hydriert.

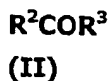
Überraschenderweise wurde gefunden, dass im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens verzweigte Alkohole bzw. verzweigte Kohlenwasserstoffe auch ohne Mitverwendung von Schwermetallkatalysatoren in der Kondensation zugänglich sind, wobei sowohl verbesserte Selektivitäten als auch höhere Reaktionsgeschwindigkeiten erzielt werden.

Carbonylverbindungen

Als Carbonylverbindungen kommen in erster Linie Aldehyde, Ketone sowie deren Gemische in Frage. Geeignete Aldehyde sind beispielsweise Fettaldehyde, die vorzugsweise der Formel **(I)** folgen,



in der R^1 für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 6 bis 12 und insbesondere 8 bis 10 Kohlenstoffatomen steht. Typische Beispiele sind Hexanol, Octanol, 2-Ethylhexanal, Decanol, Dodecanol sowie deren Gemische. Ebenfalls geeignet sind Fetterketone, vorzugsweise solche, die der Formel **(II)** folgen,



in der R^2 und R^3 unabhängig voneinander für lineare oder verzweigte Alkylreste mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen steht. Typische Beispiele sind Dihexylketon, Dioctylketon, DI-2-Ethylhexylketon, Didecylketon oder Didodecylketon. Daneben können auch cyclische Ketone eingesetzt werden, vorzugsweise Cyclohexanon.

Kondensation

Die Kondensationsreaktion kann in an sich bekannter Weise durchgeführt werden, d.h. man legt die Carbonylverbindungen zusammen mit den Säuren oder Basen vor und erhitzt sie auf
5 Temperaturen im Bereich von 20 bis 250, vorzugsweise 200 bis 240 °C. Die Reaktion kann drucklos, oder bei Drücken bis 30, vorzugsweise bis 5 bar durchgeführt werden. Als Katalysatoren eignen sich insbesondere Alkalibasen, wie z.B. Alkalihydroxide oder Alkalicarbonate. Die Menge an Katalysatoren kann 1 bis 10, vorzugsweise 3 bis 5 Mol-% bezogen auf die Carbonylverbindungen betragen. Zur Verlagerung des Reaktionsgleichgewichtes auf die Pro-
10 duktseite empfiehlt sich in jedem Fall, das Kondensationswasser kontinuierlich abzudestillieren.

Hydrierung

15 Die Hydrierung der als Zwischenprodukt anfallenden ungesättigten Aldehyde bzw. Ketone kann unter Einsatz üblicher Hydrierkatalysatoren, vorzugsweise auf Basis von Nickel-, Kupfer- und/oder Zink erfolgen. Üblicherweise wird die Hydrierung bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 350, vorzugsweise 50 bis 250 °C und Drücken im Bereich von 1 bis 300, vor-
20 zugsweise 20 bis 250 bar durchgeführt. Anschließend können die Reaktionsprodukte durch Destillation aufgereinigt werden.

Beispiele

Beispiel 1. In einer Rührapparatur bestehend aus Kolben, Heizpilz, Wasserabscheider, Rückflußkühler und Stickstoffüberleitung wurden 500 g (3,2 Mol) Decanal (99 Gew.-%ig) bei 20 °C mit 1 g (0,015 Mol) Kaliumhydroxid versetzt und auf 210 °C erhitzt. Das bei der Reaktion anfallende Wasser wurde kontinuierlich abdestilliert. Nach 3 h war die Reaktion beendet, das Reaktionsgemisch wurde auf 20 °C abgekühlt und das ausgefallene Kaliumhydroxid abfiltriert. Die resultierende klare Flüssigkeit enthielt 90 Gew.-% α,β -ungesättigten Aldehyd, 4 Gew.-% Trimere, 2 Gew.-% Ester und 4 Gew.-% nicht umgesetzten Ausgangsaldehyd. Das Reaktionsgemisch wurde in einen Autoklaven überführt und in Gegenwart eines Nickel-Katalysators bei 230 °C und 250 bar innerhalb von 3 h hydriert, bis keine Wasserstoffaufnahme mehr zu erkennen war. Das Hydrierprodukt bestand zu 90 Gew.-% aus 2-Octyldodecanol, 6 Gew.-% Decanol und 4 Gew.-% Trimeren. Nach Destillation wurde das 2-Octyldodecanol in einer Reinheit von 95,7 Gew.-% erhalten.

Beispiel 2. Analog Beispiel 1 wurden 500 g (3,9 Mol) Octanal in Gegenwart von 1,2 g (0,02 Mol) Kaliumhydroxid kondensiert. Das resultierende Produkt enthielt 88 Gew.-% α,β -ungesättigten Aldehyd, 6 Gew.-% Trimere, 2 Gew.-% Ester und 4 Gew.-% nicht umgesetztes Octanal. Nach Hydrierung wurde eine Mischung aus 88 Gew.-% 2-Hexyldecanol, 6 Gew.-% Octanol und 6 Gew.-% Trimeren erhalten. Nach Destillation wurde das 2-Hexyldecanol in einer Reinheit von 93,6 Gew.-% erhalten.

Beispiel 3. Analog Beispiel 1 wurden 650 g (5,0 Mol) 2-Ethylhexanal und 245 g (2,5 Mol) Cyclohexanon unter Zugabe von 40 g 45 Gew.-%iger wäßriger Kaliumhydroxidlösung kondensiert. Nach 2 h wurde die Reaktionstemperatur von 240 °C erreicht, wobei der Endpunkt durch die Beendigung der Wasserabscheidung angezeigt wurde. Das Produkt wurde mit heissem Wasser neutral gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach GC-Analyse lag eine Mischung aus 85,4 Gew.-% disubstituiertem Produkt, 8,2 Gew.-% monosubstituiertem Produkt, 1,3 Gew.-% 2-Ethylhexanal, 0,3 Gew.-% Cyclohexanon und 4,8 Gew.-% Polymeren vor. 500 g der Mischung wurden in Gegenwart von 14 g eines Nickel-Katalysators bei 245 °C und 20 bar über einen Zeitraum von 14 h hydriert, bis keine Wasserstoffaufnahme mehr erfolgte. Die naßchemische Analyse des Produktes ergab eine Säurezahl $< 0,1$, eine Iodzahl von 0,4 sowie eine Hydroxylzahl von 1. Die GC-Analyse lieferte als Zusammensetzung 85,4 Gew.-% 2,6-Di(2-ethylhexyl)cyclohexan, 8,2 Gew.-% 2(2-ethylhexyl)cyclohexan, 1,3 Gew.-% 2-Ethylhexan, 0,3 Gew.-% Cyclohexan und 4,8 Gew.-% Oligomere. Durch Destillation wurden die nicht umgesetzten Ausgangsstoffe abgetrennt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von verzweigten Alkoholen und/oder Kohlenwasserstoffen,
5 bei dem man Carbonylverbindungen in Gegenwart von Säuren oder Basen kondensiert
und die resultierenden α,β -ungesättigten Kondensationsprodukte anschließend hyd-
riert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Carbonylverbin-
10 dungen Fetaldehyde der Formel **(I)** einsetzt,
- R¹CHO**
(I)
- 15 in der R¹ für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen
steht.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass man
als Carbonylverbindungen Ketone der Formel **(II)** einsetzt,
20
- R²COR³**
(II)
- 25 in der R² und R³ unabhängig voneinander für lineare oder verzweigte Alkylreste mit 6
bis 12 Kohlenstoffatomen steht.
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**,
dass man als Carbonylverbindungen cyclische Ketone einsetzt.
- 30 5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**,
dass man die Kondensation bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 250 °C durch-
führt.
- 35 6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**,
dass man die Hydrierung in Gegenwart von Nickel-, Kupfer- und/oder Zink-
Katalysatoren durchführt.

7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die Hydrierung bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 350 °C durchführt.
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**,
5 dass man die Hydrierung bei Drücken im Bereich von 1 bis 300 bar durchführt.
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die Hydrierprodukte durch Destillation aufreinigt.
- 10 10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Kondensation in Abwesenheit von Schwermetallen erfolgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/10476

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C45/74 C07C47/21 C07C29/17 C07C31/125 C07C1/22
C07C49/647 C07C13/19

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

BEILSTEIN Data, WPI Data, EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2 088 015 A (J.N. WICKERT) 27 July 1937 (1937-07-27) the whole document	1,2,6-10
X	US 2 088 016 A (J.N. WICKERT) 27 July 1937 (1937-07-27) the whole document	1,2,6-10
X	US 2 088 018 A (B.T. FREURE, ET AL.) 27 July 1937 (1937-07-27) the whole document	1-3,6-10
X	DE 31 33 078 A (HENKEL) 10 March 1983 (1983-03-10) page 6, line 6 - line 13; examples 1,2 -/--	1,3,4, 6-8

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 February 2002

Date of mailing of the international search report

22/02/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

English, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/10476

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2 921 089 A (H.J. HAGEMEYER, JR., ET AL.) 12 January 1960 (1960-01-12) the whole document -----	1,2,6-10
X	GB 731 917 A (HOECHST) 15 June 1955 (1955-06-15) the whole document -----	1,2,6-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In: onal Application No
PCT/EP 01/10476

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2088015	A	27-07-1937	BE 408295 A FR 786734 A	09-09-1935
US 2088016	A	27-07-1937	FR 789406 A	29-10-1935
US 2088018	A	27-07-1937	DE 706169 C NL 44156 C	
DE 3133078	A	10-03-1983	DE 3133078 A1 AT 15882 T DE 3266700 D1 EP 0072988 A1 JP 1687530 C JP 3054082 B JP 58041826 A US 4457944 A	10-03-1983 15-10-1985 07-11-1985 02-03-1983 11-08-1992 19-08-1991 11-03-1983 03-07-1984
US 2921089	A	12-01-1960	FR 1231677 A GB 893763 A	30-09-1960 11-04-1962
GB 731917	A	15-06-1955	FR 1044689 A	19-11-1953

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In ... onales Aktenzeichen

PCT/EP 01/10476

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C45/74 C07C47/21 C07C29/17 C07C31/125 C07C1/22
C07C49/647 C07C13/19

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

BEILSTEIN Data, WPI Data, EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2 088 015 A (J.N. WICKERT) 27. Juli 1937 (1937-07-27) das ganze Dokument	1,2,6-10
X	US 2 088 016 A (J.N. WICKERT) 27. Juli 1937 (1937-07-27) das ganze Dokument	1,2,6-10
X	US 2 088 018 A (B.T. FREURE, ET AL.) 27. Juli 1937 (1937-07-27) das ganze Dokument	1-3,6-10
X	DE 31 33 078 A (HENKEL) 10. März 1983 (1983-03-10) Seite 6, Zeile 6 - Zeile 13; Beispiele 1,2	1,3,4, 6-8
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Februar 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22/02/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

English, R

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In onales Aktenzeichen
PCT/EP 01/10476

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2 921 089 A (H.J. HAGEMeyer, JR., ET AL.) 12. Januar 1960 (1960-01-12) das ganze Dokument ---	1,2,6-10
X	GB 731 917 A (HOECHST) 15. Juni 1955 (1955-06-15) das ganze Dokument -----	1,2,6-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/10476

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2088015 A	27-07-1937	BE 408295 A FR 786734 A	09-09-1935
US 2088016 A	27-07-1937	FR 789406 A	29-10-1935
US 2088018 A	27-07-1937	DE 706169 C NL 44156 C	
DE 3133078 A	10-03-1983	DE 3133078 A1 AT 15882 T DE 3266700 D1 EP 0072988 A1 JP 1687530 C JP 3054082 B JP 58041826 A US 4457944 A	10-03-1983 15-10-1985 07-11-1985 02-03-1983 11-08-1992 19-08-1991 11-03-1983 03-07-1984
US 2921089 A	12-01-1960	FR 1231677 A GB 893763 A	30-09-1960 11-04-1962
GB 731917 A	15-06-1955	FR 1044689 A	19-11-1953

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK

THIS PAGE BLANK (USPTO)